

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-197405

(43)Date of publication of application : 11.07.2003

(51)Int.Cl.

H01C 7/00

C03C 8/14

C03C 8/20

(21)Application number : 2001-390243 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.12.2001 (72)Inventor : TANAKA HIROBUMI
IGARASHI KATSUHIKO

(54) RESISTOR PASTE, RESISTOR AND ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-free resistor paste suitable for obtaining a resistor having a small temperature coefficient of resistance (TCR) and a small short- time overloading (STOL) despite having a high resistance value.

SOLUTION: This resistor paste contains a lead-free glass material, a lead- free electrically conductive material, organic vehicles, and NiO as an additive, wherein the content of the glass material is 60% or more and less than 91%, the content of the electrically conductive material is 8% or more and 32% or less, and the content of NiO is more than 0 vol.% and 12 vol.% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Resistive paste containing the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, an organic vehicle, and NiO as an additive.

[Claim 2] Resistive paste according to claim 1 whose content of said conductive ingredient the content of said glass ingredient is less than [more than 60vol%91vol%], and is less than [more than 8vol%32vol%].

[Claim 3] said content of NiO -- 0vol% -- super- -- the resistive paste according to claim 1 or 2 which is less than [12vol%].

[Claim 4] The glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, an organic vehicle, and CaTiO₃ as an additive Included resistive paste.

[Claim 5] Resistive paste according to claim 4 whose content of said conductive ingredient the content of said glass ingredient is less than [more than 63vol%84vol%], and is less than [more than 8vol%30vol%].

[Claim 6] said CaTiO₃ a content -- 0vol% -- super- -- resistive paste according to claim 4 or 5 which is less than [13vol%].

[Claim 7] CuO as an additive -- further -- containing -- this content of CuO -- 0vol% -- super- -- the resistive paste according to claim 1 to 6 which is less than [8vol%].

[Claim 8] Resistive paste according to claim 7 this whose content of MgO MgO as an additive is contained further and is less than [more than 2vol%8vol%].

[Claim 9] Resistive paste according to claim 8 said whose content of CuO said content of NiO is less than [more than 2vol%12vol%], and is less than [more than 1vol%2vol%].

[Claim 10] Resistive paste according to claim 7 this whose content of ZnO ZnO as an additive is contained further and is less than [more than 1vol%4vol%].

[Claim 11] Said CaTiO₃ Resistive paste according to claim 10 whose content is less than [more than 2vol%12vol%] and said whose content of CuO is less than [more than 2vol%8vol%].

[Claim 12] A group in which said glass ingredient contains at least one sort chosen from CaO, SrO, BaO, and MgO, and B-2 O₃ And SiO₂ B group including one side or both sides, and ZrO₂ And aluminum₂ O₃ Resistive paste according to claim 1 to 11 which has C group including one side or both sides.

[Claim 13] ZnO, MnO, CuO, CoO, and Li₂ O, Na₂O, and K₂ O and P₂ O₅ TiO₂ Bi₂ O₃ V₂ O₅ And Fe₂ O₃ from -- resistive paste according to claim 12 which has further D group containing at least one sort chosen.

[Claim 14] the content of each of said group -- less than [more than A group:20mol%40mol%], less than [more than B group:55mol%75mol%], and C group:zero-mol% -- super- -- the resistive paste according to claim 12 which is less than [10mol%].

[Claim 15] Resistive paste according to claim 13 whose content of said D group is less than [more than 0mol%5mol%].

[Claim 16] Said conductive ingredient is RuO₂. Or resistive paste containing the multiple oxide of Ru according to claim 1 to 15.

[Claim 17] Resistive paste according to claim 1 to 16 whose ratios (W₂/W₁) of the weight (W₁) which totaled each powder of a glass ingredient, a conductive ingredient, and an additive, and the weight (W₂) of an organic vehicle are 0.25-4.

[Claim 18] The resistor which has the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and NiO as an additive.

[Claim 19] The glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and CaTiO₃ as an additive Resistor which it has.

[Claim 20] Electronic parts which have the glass ingredient with which it is the electronic parts which have a resistor, and said resistor does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and NiO as an additive.

[Claim 21] The glass ingredient with which it is the electronic parts which have a resistor, and said resistor does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and CaTiO₃ as an additive Electronic parts which it has.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to resistive paste, a resistor, and electronic parts.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally resistive paste mainly consists of the glass ingredients, the conductor ingredients, and the organic vehicles (the binder and solvent) for giving accommodation and affinity of resistance, and after printing this on a substrate, the resistor of a thick film (about 10-15 micrometers) is formed by calcinating.

[0003] Much conventional resistive paste is the paste which the glass of a lead oxide system is used as a glass ingredient, and the compound of ruthenium oxide, or this ruthenium oxide and lead is used for it as a conductive ingredient, respectively, therefore contained lead.

[0004] However, since it is not desirable from a viewpoint of environmental pollution to use the resistive paste containing lead, various proposals are made about a lead free-lancer's thick film resistor paste (see JP,8-253342,A).

[0005] Usually, generally, the temperature characteristic (TCR) of resistance takes a negative value, adds additives, such as CuO, as a TCR regulator, and he is trying for that in which sheet resistance has the high resistance more than 100kohm/** to bring TCR close to 0 in a thick film resistor. Various proposals are made about the TCR regulator (see JP,61-67901,A and JP,5-242722,A).

[0006] However, the textile glass yarn containing lead was shown, aggravation of the short time overload (STOL) of a withstand voltage property became a problem with accommodation of TCR by the conventional approach of adding additives, such as CuO, in the resistive paste which constituted the conductive ingredient and the glass ingredient from a lead free-lancer, and accommodation of a property was difficult for these approaches.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the lead which was suitable for the temperature characteristic (TCR) and the short time overload (STOL) of resistance obtaining a small resistor though the object of this invention had high resistance -- it is offering free resistive paste. Moreover, this invention also makes it the object for the temperature characteristic (TCR) and the short time overload (STOL) of resistance to offer electronic parts, such as a small resistor and the circuit board which has this resistor, though it has high resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the resistive paste by the 1st viewpoint of this invention contains the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, an organic vehicle, and NiO as an additive.

[0009] The resistor by the 1st viewpoint of this invention has the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and NiO as an additive.

[0010] The electronic parts by the 1st viewpoint of this invention are electronic parts which have a resistor, and have the glass ingredient with which said resistor does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and NiO as an additive.

[0011] In the 1st viewpoint, preferably, the content of said glass ingredient is less than [91vol%] more than 60vol(s)(volume) %, and the content of said conductive ingredient is less than [more than 8vol%32vol%]. moreover -- desirable -- said content of NiO -- 0vol% -- super- -- it is less than

[12vol%].

[0012] The resistive paste by the 2nd viewpoint of this invention is the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, an organic vehicle, and CaTiO_3 as an additive. It contains.

[0013] The resistor by the 2nd viewpoint of this invention is the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and CaTiO_3 as an additive. It has.

[0014] The electronic parts by the 2nd viewpoint of this invention are the glass ingredient with which it is the electronic parts which have a resistor, and said resistor does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and CaTiO_3 as an additive. It has.

[0015] In the 2nd viewpoint, preferably, the content of said glass ingredient is less than [more than 63vol%84vol%], and the content of said conductive ingredient is less than [more than 8vol% 30vol%]. moreover -- desirable -- said CaTiO_3 a content -- 0vol% -- super- -- it is less than [13vol%].

[0016] desirable -- CuO as an additive -- further -- containing -- this content of CuO -- 0vol% -- super- -- it is less than [8vol%].

[0017] Preferably, MgO as an additive is contained further and this content of MgO is less than [more than 2vol%8vol%].

[0018] Preferably, said content of NiO is less than [more than 2vol%12vol%], and said content of CuO is less than [more than 1vol%2vol%].

[0019] Preferably, ZnO as an additive is contained further and this content of ZnO is less than [more than 1vol%4vol%].

[0020] Preferably, it is said CaTiO_3 . A content is less than [more than 2vol%12vol%], and said content of CuO is less than [more than 2vol%8vol%].

[0021] It is [A group in which said glass ingredient contains preferably at least one sort chosen from CaO , SrO , BaO and MgO , and] B-2. O_3 And SiO_2 B group including one side or both sides, and ZrO_2 And aluminum 2O_3 It has C group including one side or both sides.

[0022] desirable -- ZnO , MnO , CuO , CoO , and Li_2O and Na_2O and K_2O and P_2O_5 TiO_2 Bi_2O_3 V_2O_5 And Fe_2O_3 from -- it has further D group containing at least one sort chosen.

[0023] desirable -- the content of each of said group -- less than [more than A group:20mol% 40mol%], less than [more than B group:55mol%75mol%], and C group:zero-mol% -- super- -- it is less than [10mol%].

[0024] Preferably, the content of said D group is less than [more than 0mol%5mol%].

[0025] Preferably, said conductive ingredient is RuO_2 . Or the multiple oxide of Ru is included.

[0026] Preferably, the ratios (W_2/W_1) of the weight (W_1) which totaled each powder of a glass ingredient, a conductive ingredient, and an additive, and the weight (W_2) of an organic vehicle are 0.25-4.

[0027]

[Function and Effect of the Invention] this invention -- lead -- the conductive ingredient and glass ingredient which it was free and were constituted -- NiO or CaTiO_3 ** -- the said specific additive is added and resistive paste is constituted. For this reason, the absolute value of the temperature characteristic (TCR) of resistance is small (for example, less than **150 ppm/degree C preferably less than **100 ppm/(degree C)), and the resistor formed using this can do what a short time overload (STOL) is moreover low stopped for (for example, less than **7%, preferably less than **5%), though it has high resistance (for example, more than 100kohm/** preferably more than 1 M Ω / **). That is, since the resistor formed using the resistive paste of this invention can hold a good property even if the temperature and applied voltage in an operating environment change, the usefulness is high.

[0028] The resistor concerning this invention is also applicable to electrode sections, such as a capacitor besides a monolayer or the multilayer circuit board, and an inductor.

[0029] Especially as electronic parts concerning this invention, although not limited, the circuit board, a capacitor, an inductor, a chip resistor, an isolator, etc. are mentioned.

[0030]

[Embodiment of the Invention] The resistive paste concerning the 1st viewpoint of this invention

contains the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, an organic vehicle, and NiO as an additive.

[0031] It is [A group which contains at least one sort chosen from CaO, SrO, BaO, and MgO especially as a glass ingredient which does not contain lead although not limited, and] B-2. O₃ And SiO₂ B group including one side or both sides, and ZrO₂ And aluminum₂ It is desirable to have C group including one side or the both sides of O₃. more -- desirable -- ZnO, MnO, CuO, CoO, and Li₂ O and Na₂ O and K₂ O and P₂ O₅ and TiO₂ Bi₂ O₃ V₂ O₅ And Fe₂ O₃ from -- it has further D group containing at least one sort chosen.

[0032] The content of each of said group in this case Less than [more than A group:20mol% 40mol%], It is desirable that it is less than [10mol%] and less than [more than D group:0mol% 5mol%]. B group: -- less than [more than 55mol%75mol%] and C group:zero-mol% -- super- -- more preferably A group: It is less than [more than 25mol%35mol%], less than [more than B group:58mol%70mol%], less than [more than C group:3mol%6mol%], and less than [more than D group:2mol%5mol%].

[0033] As for the content of such a glass ingredient, it is desirable that it is less than [more than 60vol%91vol%], and it is less than [more than 70vol%89vol%] more preferably.

[0034] Especially as a conductive ingredient which does not contain lead, although not limited, it is an Ag-Pd alloy besides a ruthenium oxide, and TaN and LaB₆. WC, MoSiO₂ TaSiO₂ And metals (Ag, Au, Pd, Pt, Cu, nickel, W, Mo, etc.) etc. are mentioned. These matter may be used independently, respectively and may be used combining two or more sorts. Especially, a ruthenium oxide is desirable. As a ruthenium oxide, ruthenium system pyrochlores (Bi₂ Ru₂ O_{7-x}, Tl₂ Ru₂ O₇, etc.) besides ruthenium oxide (RuO₂, RuO₃, RuO₄), the multiple oxides (SrRuO₃, CaRuO₃, BaRuO₃, etc.) of a ruthenium, etc. are contained. inside -- the multiple oxide of ruthenium oxide or a ruthenium -- desirable -- more -- desirable -- RuO₂ SrRuO₃ CaRuO₃ BaRuO₃ etc. -- it is .

[0035] As for the content of such a conductive ingredient, it is desirable that it is less than [more than 8vol%32vol%], and it is less than [more than 8vol%28vol%] more preferably.

[0036] With an organic vehicle, a binder is dissolved into an organic solvent. What is necessary is not to limit especially the binder used for an organic vehicle, but just to choose it from the various usual binders, such as ethyl cellulose and a polyvinyl butyral, suitably. Moreover, what is necessary is not to limit especially the organic solvent to be used, either but just to choose from various organic solvents, such as a terpeneol, butyl carbitol, an acetone, and toluene, suitably.

[0037] In the 1st viewpoint, the point containing NiO as an additive is the description. Thereby, TCR of a resistor and the balance of STOL which are obtained are achieved. such a content of NiO -- 0vol% -- super- -- it is desirable that it is less than [12vol%], and it is less than [more than 2vol% 12vol%] more preferably.

[0038] It is desirable to contain CuO as an additive further in the 1st viewpoint. CuO plays a role of a TCR regulator. the content of CuO in this case -- 0vol% -- super- -- it is desirable that it is less than [8vol%], and it is less than [more than 1vol%2vol%] more preferably. When the addition of CuO increases, it is in the inclination for a short time overload (STOL) to get worse.

[0039] It is desirable to contain MgO as an additive further in the 1st viewpoint. MgO plays a role of a TCR regulator. As for the content of MgO in this case, it is desirable that it is less than [more than 2vol%8vol%], and it is less than [more than 4vol%8vol%] more preferably. When the addition of MgO increases, there is an inclination for STOL to get worse.

[0040] in addition, as an additive which plays a role of other TCR regulators for example, MnO₂ V₂ O₅ TiO₂ Y₂ O₃ Nb₂ O₅ Cr₂ O₃ Fe₂ O₃ CoO and aluminum₂ O₃ ZrO₂ SnO₂ HfO₂ WO₃ And Bi₂ O₃ etc. -- it is mentioned.

[0041] The resistive paste concerning the 2nd viewpoint of this invention is the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, an organic vehicle, and CaTiO₃ as an additive. It contains.

[0042] The class of the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and organic vehicle is the same as that of the 1st viewpoint. However, although the content of an organic vehicle is the same as that of the 1st viewpoint, the contents of a glass ingredient and a conductive ingredient differ.

[0043] In the 2nd viewpoint, as for the content of a glass ingredient, it is desirable that it is less than [more than 63vol%84vol%], and it is less than [more than 70vol%84vol%] more preferably. Moreover, as for the content of a conductive ingredient, it is desirable that it is less than [more than 8vol%30vol%], and it is less than [more than 8vol%26vol%] more preferably.

[0044] At the 2nd viewpoint, it is CaTiO_3 as an additive. The point to include is the description. TCR of a resistor and the balance of STOL which are obtained are achieved by this like NiO in the 1st viewpoint. such CaTiO_3 a content -- 0vol% -- super- -- it is desirable that it is less than [13vol%], and it is less than [more than 2vol%12vol%] more preferably.

[0045] It is desirable to contain CuO as an additive further also in the 2nd viewpoint. CuO plays a role of a TCR regulator like the 1st viewpoint. the content of CuO in this case -- 0vol% -- super- -- it is desirable that it is less than [8vol%], and it is less than [more than 2vol%8vol%] more preferably.

[0046] It is desirable to contain ZnO as an additive further in the 2nd viewpoint. ZnO plays a role of a TCR regulator. As for the content of ZnO in this case, it is desirable that it is less than [more than 1vol%4vol%], and it is less than [more than 2vol%4vol%] more preferably. When the addition of ZnO increases, it is in the inclination for STOL to get worse.

[0047] In addition, the additive of the same others as the 1st viewpoint may be added further.

[0048] What is necessary is for the resistive paste of the 1st and 2nd viewpoints to add an organic vehicle to a conductive ingredient, a glass ingredient, and various kinds of additives, for example, to knead it by 3 roll mills, and just to manufacture it. In this case, it is desirable that the ratios (W_2/W_1) of the weight (W_1) which totaled each powder of a glass ingredient, a conductive ingredient, and an additive, and the weight (W_2) of an organic vehicle are 0.25-4, and they are 0.5-2 more preferably.

[0049] A resistor is obtained by forming the above resistive paste with screen printing etc. on substrates, such as an alumina, crystallized glass, a dielectric, and AlN , drying it, and being burned about 5 to 15 minutes at the temperature of about 800-900 degrees C.

[0050] The resistor obtained has the glass ingredient which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, and NiO as an additive. Although the thickness of a resistor may be a thin film, usually let it preferably be an about 10-15-micrometer thick film 1 micrometers or more.

[0051] This resistor is also applicable to electrode sections, such as a capacitor besides a monolayer or the multilayer circuit board, and an inductor.

[0052]

[Example] Next, the example which materialized the gestalt of operation of this invention more is given, and this invention is further explained to a detail. However, this invention is not limited only to these examples.

[0053] The production conductivity ingredient of resistive paste was produced as follows. CaCO_3 of the specified quantity Or calcium2 (OH) Powder and RuO_2 It is powder CaRuO_3 Weighing capacity was carried out so that it might be formed, and it mixed and dried with the ball mill. Temperature up of the obtained powder was carried out to 1400 degrees C at the rate of 5 degrees C / min, and after holding the temperature for 5 hours, it cooled to the room temperature at the rate of 5 degrees C / min. Obtained CaRuO_3 A ball mill grinds a compound and it is CaRuO_3 . Powder was obtained. The obtained powder checked that the desired compound was obtained with the single phase in XRD.

[0054] The glass ingredient was produced as follows. CaCO_3 of the specified quantity B-2 O_3 SiO_2 ZrO_2 And weighing capacity was carried out so that it might become the last presentation (nine kinds) which shows various oxide in a table 1, and it mixed with the ball mill and dried. At the rate of 5 degrees C / min, to 1300 degrees C, the obtained powder was quenched by carrying out underwater dropping, after holding for 1 hour, and the temperature of temperature-up *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. was vitrified for it. The ball mill ground the obtained vitrification object and glass powder was obtained. The obtained glass powder checked the amorphous thing by XRD.

[0055]

[A table 1]

表 1

ガラス材料 番号	組成 (mol%)
①	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=34:36:25:5$
②	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=35:39:26$
③	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=35:33:22:10$
④	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=40:33:22:5$
⑤	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=35:24:36:5$
⑥	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=20:45:30:5$
⑦	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=34:36:25:5$
⑧	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{ZnO}=34:32:24:5:5$
⑨	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{MnO}=34:32:24:5:5$

[0056] The organic vehicle was produced as follows. Carrying out heating churning of the terpineol as a solvent, the ethyl cellulose as resin was melted and the organic vehicle was produced.

[0057] As an additive, the additive as shown in a table 2 was chosen.

[0058] Weighing capacity was carried out so that it might become each presentation which shows the powder of a conductive ingredient and glass powder which were produced, and the selected additive in a table 2, the organic vehicle was added to this, it kneaded by 3 roll mills, and resistive paste was obtained. By the weight ratio, within the limits of 1:0.25-1:4, it prepared suitably and the weight ratio of the sum total weight of the powder of conductive powder, a glass ingredient, and an additive and an organic vehicle was pasted so that it might become the viscosity to which the obtained paste fitted screen-stencil.

[0059] The predetermined configuration was made to screen-stencil and dry Ag-Pt conductive paste on the alumina substrate of 96% of production of a thick film resistor. Ag in Ag-Pt conductive paste was 95 % of the weight, and Pt was 5 % of the weight. This alumina substrate was put into the belt furnace, from the charge to blowdown, on this substrate, it could be burned and the conductor was carried out by the pattern of 1 hour. Baking temperature made 10 minutes the holding time of 850 degrees C and this temperature. The predetermined configuration (1x1mm) was made to screen-stencil and dry the resistive paste created like the above-mentioned on the alumina substrate with which the conductor was formed. And resistive paste could be burned on the same conditions as a conductor being burned, and the thick film resistor was obtained. The thickness of a resistor was 12 micrometers.

[0060] assessment of TCR and STOL was performed to the property (TCR, STOL) assessment profit **** thick film resistor of a thick film resistor.

[0061] Assessment of TCR (temperature characteristic of resistance) was performed by checking the rate of a resistance value change when changing temperature on the basis of the room temperature of 25 degrees C to -55 degrees C (low temperature side) and 125 degrees C (elevated-temperature side). concrete -- each resistance of 25 degrees C, -55 degrees C, and 125 degrees C -- R25 and R-55 R125 (omega/**) When it carries out, the elevated-temperature side TCR (HTCR) and low temperature side TCR (CTCR) $\text{HTCR} = (\text{R}25 - \text{R}125) / \text{R}25 / 100 \times 1 \text{ million}$, $\text{CTCR} = (\text{R}25 - \text{R}-55) / \text{R}25 / 80 \times 1 \text{ million}$ was asked more (each unit is ppm/**). A result is shown in a table 2. In addition, the value of TCR in a table 2 shows the value with larger HTCR and larger CTCR. Usually, $\text{TCR} < 100 \text{ ppm/degree C}$ becomes the criteria of a property.

[0062] After assessment of STOL (short time overload) impressed test voltage to the thick film resistor for 5 seconds, it was left for 30 minutes, and it was performed by checking the rate of a resistance value change before and behind that. Test voltage was made into 2.5 times of rated voltage. Rated voltage was made into root (R/8). Here R: It is resistance (omega/**). In addition, about the resistor in which the calculated test voltage has the resistance exceeding 200V, test voltage was performed in 200V. A result is shown in a table 2. Usually, $\text{STOL} < 5\%$ becomes the criteria of a property.

[0063]

[A table 2]

表 2

試料 番号	導電性材料		ガラス材料		添加物		シート抵抗値 Ω/\square	TCR ppm/ $^{\circ}\text{C}$	STOL %
	種類	体積%	種類	体積%	種類	体積%			
*1	CaRuO ₃	15	①	85	-	-	177600	± 1200	-0.8
*2	CaRuO ₃	12	①	87	CuO	1	132100	± 95	-13.7
3	CaRuO ₃	28	①	60	NiO	12	110100	± 90	-0.8
4	CaRuO ₃	28	①	70	NiO	4	148700	± 100	-1.5
5	CaRuO ₃	28	②	68	NiO	4	109600	± 95	-5.4
6	CaRuO ₃	27	③	69	NiO	4	115500	± 80	-6.0
7	CaRuO ₃	26	④	70	NiO	4	103300	± 100	-1.8
8	CaRuO ₃	24	⑤	72	NiO	4	160400	± 95	-2.1
9	CaRuO ₃	28	⑤	70	NiO	4	146200	± 100	-2.3
10	CaRuO ₃	20	⑦	74	NiO	6	153100	± 85	-1.9
11	CaRuO ₃	22	⑧	72	NiO	6	128600	± 75	-1.6
12	CaRuO ₃	20	⑨	77	NiO	3	134100	± 90	-3.3
13	CaRuO ₃	14	①	79	NiO	6	123100	± 80	-1.2
14	CaRuO ₃	8	①	89	NiO	2	130100	± 50	-1.5
15	CaRuO ₃	14	①	75	CuO	2			
					NiO	6	114000	± 70	-0.9
					CuO	1			
					MgO	4			
*16	CaRuO ₃	12	①	88	-	-	1067000	± 1200	-0.9
*17	CaRuO ₃	8	①	91	CuO	1	1537000	± 160	-27.7
18	CaRuO ₃	14	①	69	NiO	12	1072000	± 100	-2.5
					CuO	1			
					MgO	4			
19	CaRuO ₃	12	①	70	NiO	8	1481000	± 100	-4.3
					CuO	2			
					MgO	8			
20	CaRuO ₃	15	①	72	NiO	13	1672000	± 160	-5.5
					CuO	1			
					MgO	4			
21	CaRuO ₃	22	①	70	NiO	3	10060	± 80	0.0
					CuO	1			
					MgO	2			
22	CaRuO ₃	15	①	81	CaTiO ₃	4	356800	± 100	0.0
23	CaRuO ₃	12	①	78	CaTiO ₃	8	965300	± 100	-1.2
					CuO	4			
24	CaRuO ₃	15	①	65	CaTiO ₃	12	1207000	± 100	-4.8
					CuO	8			
25	CaRuO ₃	8	①	84	CaTiO ₃	4	1106000	± 95	-2.5
					CuO	3			
					ZnO	1			
26	CaRuO ₃	12	①	82	CaTiO ₃	2	171600	± 75	-0.5
					CuO	2			
					ZnO	2			
27	CaRuO ₃	14	①	74	CaTiO ₃	4	16020	± 75	0.0
					CuO	4			
					ZnO	4			
28	CaRuO ₃	30	①	63	CaTiO ₃	4	10060	± 60	0.0
					CuO	3			

表中の「*」は比較例を示す。

[0064] As shown in a table 2, the following things are understood about the existence (samples 1-3) of addition of an additive. Aggravation of TCR was accepted although STOL was low stopped with -0.8% by the sample 1 which does not contain an additive. By the sample 2 containing CuO as an additive, although TCR was low stopped with **95% as compared with the sample 1, STOL got worse extremely with -13.7%. On the other hand, by the sample 3 containing NiO as an additive, TCR could be adjusted to less than [**100%], and, moreover, was able to be low stopped with -0.8% also about STOL. In addition, samples 1-2 show the example of a comparison, and a sample 3 shows an example.

[0065] The following things are understood about the case (samples 4-12) where a glass presentation is changed. ZrO₂ (C group) ten-mol% -- the sample 6 containing the added glass -- ZrO₂ It was in tolerance although there was an inclination for STOL to get worse, as compared with the sample 5

containing the glass which is not added. ZrO_2 aluminum $2O_3$ (C group) Also when it replaced with (sample 10), it has checked that there was same inclination. CaO (A group), B-2 O_3 (B group) SiO_2 (B group) If attached, even if the property is maintained between a certain amount of presentation ratios (samples 4, 7-9) and it adjusted the presentation ratio for the purpose of adjustment of glass properties, such as softening temperature, it has checked not affecting fluctuation of TCR and STOL. In addition, when it permuted about the same II group's MgO, SrO, and BaO and the same experiment was conducted to CaO (A group), it also checked that there was same inclination. Even when ZnO and MnO (both D group) were added further (samples 11-12), it has checked not affecting fluctuation of TCR and STOL. In addition, samples 4-12 all show an example.

[0066] It was checked about the case (samples 13-15, 18-21) where other additives are added with NiO that all are effective in adjustment of TCR and STOL. STOL can be further made small by effectiveness being large in the combination of NiO and CuO, and adding MgO especially, (samples 15, 18-21). However, by the sample 20, probably because there were many additions of NiO, it is in the inclination for TCR to get worse. About the samples 16 and 17 (resistance: about 1 M ohms) which made resistance higher a single figure than samples 1 and 2 (resistance: about 100 K ohms), by the sample 16 which does not contain an additive, the same inclination as a sample 1 was checked, and the inclination as a sample 2 for the sample 17 containing CuO as an additive to be also the same was checked. In addition, samples 13-15, and 18-21 show an example, and samples 16 and 17 show the example of a comparison.

[0067] It is $CaTiO_3$ from NiO about the class of additive. The following things are understood about the case (samples 22-28) where it replaces with. $CaTiO_3$ Although the adjustment effectiveness of TCR was small when it added independently (sample 22), to lowering of STOL, it was notably effective. $CaTiO_3$ Lowering of STOL was notably accepted also about the case (samples 23-28) where other additives are added. Especially, it is $CaTiO_3$. STOL can be further made small by effectiveness being large in the combination of CuO and adding ZnO (samples 25-27). In addition, samples 22-28 all show an example.

[0068] In addition, from samples 21, 27, and 28, when adding NiO or $CaTiO_3$ as an additive, even if it was a resistor with the low resistance not more than 10kohm, it was also checked that it can have the property of outstanding TCR and STOL.

[0069] As mentioned above, although the operation gestalt of this invention has been explained, as for this invention, it is needless to say that it can carry out in the mode which becomes various within limits which are not limited to such an operation gestalt at all, and do not deviate from the summary of this invention.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-197405

(43)Date of publication of application : 11.07.2003

(51)Int.Cl.

H01C 7/00
C03C 8/14
C03C 8/20

(21)Application number : 2001-390243

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.12.2001

(72)Inventor : TANAKA HIROBUMI
IGARASHI KATSUHIKO

(54) RESISTOR PASTE, RESISTOR AND ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-free resistor paste suitable for obtaining a resistor having a small temperature coefficient of resistance (TCR) and a small short-time overloading (STOL) despite having a high resistance value.

SOLUTION: This resistor paste contains a lead-free glass material, a lead-free electrically conductive material, organic vehicles, and NiO as an additive, wherein the content of the glass material is 60% or more and less than 91%, the content of the electrically conductive material is 8% or more and 32% or less, and the content of NiO is more than 0 vol.% and 12 vol.% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-197405

(P2003-197405A)

(43) 公開日 平成15年7月11日 (2003.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 C 7/00		H 0 1 C 7/00	M 4 G 0 6 2
C 0 3 C 8/14		C 0 3 C 8/14	5 E 0 3 3
8/20		8/20	

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-390243 (P2001-390243)

(22) 出願日 平成13年12月21日 (2001.12.21)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 田中 博文

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 克彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗体ペースト、抵抗体および電子部品

(57) 【要約】

【課題】 高い抵抗値を有しながらも、抵抗値の温度特性 (TCR) および短時間過負荷 (STOL) が小さい抵抗体を得ることに適した鉛フリーの抵抗体ペーストを提供すること。

【解決手段】 鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのNiOとを含み、前記ガラス材料の含有量が60vol%以上91vol%未満であり、前記導電性材料の含有量が8vol%以上32vol%以下であり、前記NiOの含有量が0vol%超12vol%以下である抵抗体ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのNiOとを含む抵抗体ペースト。

【請求項2】 前記ガラス材料の含有量が60vol%以上91vol%未満であり、前記導電性材料の含有量が8vol%以上32vol%以下である請求項1に記載の抵抗体ペースト。

【請求項3】 前記NiOの含有量が0vol%超12vol%以下である請求項1または2に記載の抵抗体ペースト。

【請求項4】 鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのCaTiO₃とを含む抵抗体ペースト。

【請求項5】 前記ガラス材料の含有量が63vol%以上84vol%以下であり、前記導電性材料の含有量が8vol%以上30vol%以下である請求項4に記載の抵抗体ペースト。

【請求項6】 前記CaTiO₃の含有量が0vol%超13vol%以下である請求項4または5に記載の抵抗体ペースト。

【請求項7】 添加物としてのCuOをさらに含有し、該CuOの含有量が0vol%超8vol%以下である請求項1～6のいずれかに記載の抵抗体ペースト。

【請求項8】 添加物としてのMgOをさらに含有し、該MgOの含有量が2vol%以上8vol%以下である請求項7に記載の抵抗体ペースト。

【請求項9】 前記NiOの含有量が2vol%以上12vol%以下であり、前記CuOの含有量が1vol%以上2vol%以下である請求項8に記載の抵抗体ペースト。

【請求項10】 添加物としてのZnOをさらに含有し、該ZnOの含有量が1vol%以上4vol%以下である請求項7に記載の抵抗体ペースト。

【請求項11】 前記CaTiO₃の含有量が2vol%以上12vol%未満であり、前記CuOの含有量が2vol%以上8vol%未満である請求項10に記載の抵抗体ペースト。

【請求項12】 前記ガラス材料が、CaO、SrO、BaOおよびMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、B₂O₃およびSiO₂の一方または双方を含むB群と、ZrO₂およびAl₂O₃の一方または双方を含むC群とを有する請求項1～11のいずれかに記載の抵抗体ペースト。

【請求項13】 ZnO、MnO、CuO、CoO、Li₂O、Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂、Bi₂O₃、V₂O₅、およびFe₂O₃から選ばれる少なくとも1種を含むD群をさらに

有する請求項12に記載の抵抗体ペースト。

【請求項14】 前記各群の含有量が、
A群：20mol%以上40mol%以下、
B群：55mol%以上75mol%以下、
C群：0mol%超10mol%未満である請求項12に記載の抵抗体ペースト。

【請求項15】 前記D群の含有量が0mol%以上5mol%以下である請求項13に記載の抵抗体ペースト。

【請求項16】 前記導電性材料が、RuO₂またはRuの複合酸化物を含む請求項1～15のいずれかに記載の抵抗体ペースト。

【請求項17】 ガラス材料、導電性材料および添加物の各粉末を合計した重量(W1)と、有機ビヒクルの重量(W2)との比(W2/W1)が、0.25～4である請求項1～16のいずれかに記載の抵抗体ペースト。

【請求項18】 鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのNiOとを有する抵抗体。

【請求項19】 鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのCaTiO₃とを有する抵抗体。

【請求項20】 抵抗体を有する電子部品であって、前記抵抗体が、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのNiOとを有する電子部品。

【請求項21】 抵抗体を有する電子部品であって、前記抵抗体が、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのCaTiO₃とを有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抵抗体ペースト、抵抗体および電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 抵抗体ペーストは、一般に、抵抗値の調節及び結合性を与えるためのガラス材料と、導電体材料と、有機ビヒクル（バインダーと溶剤）とで主として構成されており、これを基板上に印刷した後、焼成することによって厚膜（10～15μm程度）の抵抗体が形成される。

【0003】 従来の多くの抵抗体ペーストは、ガラス材料として酸化鉛系のガラスを、導電性材料として酸化ルテニウムまたはこの酸化ルテニウムおよび鉛の化合物を、それぞれ用いており、従って鉛を含有したペーストとなっている。

【0004】 しかしながら、鉛を含有した抵抗体ペーストを用いることは、環境汚染の観点から望ましくないため、鉛フリーの厚膜抵抗体ペーストについて種々の提案がなされている（たとえば特開平8-253342号公

報を参照)。

【0005】通常、厚膜抵抗体において、シート抵抗値が $100\text{ k}\Omega/\square$ 以上の高抵抗値を有するものは、抵抗値の温度特性(TCR)が、一般的には負の値をとり、CuOなどの添加物をTCR調整剤として添加してTCRを0に近づけるようにしている。TCR調整剤については、種々の提案がなされている(たとえば特開昭61-67901号公報や特開平5-242722号公報を参照)。

【0006】しかしながら、これらの方法は鉛を含むガラス系について示されたものであり、導電性材料及びガラス材料を鉛フリーで構成した抵抗体ペーストにおいては、CuOなどの添加物を添加する従来の方法では、TCRの調節に伴い、耐電圧特性の短時間過負荷(STOL)の悪化が問題となり、特性の調節が困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い抵抗値を有しながらも、抵抗値の温度特性(TCR)および短時間過負荷(STOL)が小さい抵抗体を得ることに適した鉛フリーの抵抗体ペーストを提供することである。また、本発明は、高い抵抗値を有しながらも、抵抗値の温度特性(TCR)および短時間過負荷(STOL)が小さい抵抗体、およびこの抵抗体を有する回路基板などの電子部品を提供することも目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の第1の観点による抵抗体ペーストは、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのNiOとを含む。

【0009】本発明の第1の観点による抵抗体は、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのNiOとを有する。

【0010】本発明の第1の観点による電子部品は、抵抗体を有する電子部品であって、前記抵抗体が、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのNiOとを有する。

【0011】第1の観点においては、好ましくは、前記ガラス材料の含有量が60vol(体積)%以上91vol%未満であり、前記導電性材料の含有量が8vol%以上32vol%以下である。また、好ましくは、前記NiOの含有量が0vol%超12vol%以下である。

【0012】本発明の第2の観点による抵抗体ペーストは、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのCaTiO₃とを含む。

【0013】本発明の第2の観点による抵抗体は、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのCaTiO₃とを有する。

【0014】本発明の第2の観点による電子部品は、抵

抗体を有する電子部品であって、前記抵抗体が、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としてのCaTiO₃とを有する。

【0015】第2の観点においては、好ましくは、前記ガラス材料の含有量が63vol%以上84vol%以下であり、前記導電性材料の含有量が8vol%以上30vol%以下である。また、好ましくは、前記CaTiO₃の含有量が0vol%超13vol%以下である。

【0016】好ましくは、添加物としてのCuOをさらに含有し、該CuOの含有量が0vol%超8vol%以下である。

【0017】好ましくは、添加物としてのMgOをさらに含有し、該MgOの含有量が2vol%以上8vol%以下である。

【0018】好ましくは、前記NiOの含有量が2vol%以上12vol%以下であり、前記CuOの含有量が1vol%以上2vol%以下である。

【0019】好ましくは、添加物としてのZnOをさらに含有し、該ZnOの含有量が1vol%以上4vol%以下である。

【0020】好ましくは、前記CaTiO₃の含有量が2vol%以上12vol%未満であり、前記CuOの含有量が2vol%以上8vol%未満である。

【0021】好ましくは、前記ガラス材料が、CaO、SrO、BaOおよびMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、B₂O₃およびSiO₂の一方または双方を含むB群と、ZrO₂およびAl₂O₃の一方または双方を含むC群とを有する。

【0022】好ましくは、ZnO、MnO、CuO、CoO、Li₂O、Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂、Bi₂O₃、V₂O₅、およびFe₂O₃から選ばれる少なくとも1種を含むD群をさらに有する。

【0023】好ましくは、前記各群の含有量が、
A群：20mol%以上40mol%以下、
B群：55mol%以上75mol%以下、
C群：0mol%超10mol%未満である。

【0024】好ましくは、前記D群の含有量が0mol%以上5mol%以下である。

【0025】好ましくは、前記導電性材料が、RuO₂またはRuの複合酸化物を含む。

【0026】好ましくは、ガラス材料、導電性材料および添加物の各粉末を合計した重量(W1)と、有機ビヒクルの重量(W2)との比(W2/W1)が、0.25~4である。

【0027】

【発明の作用および効果】本発明では、鉛フリーで構成した導電性材料及びガラス材料に、NiOまたはCaTiO₃といった特定の添加物を添加して抵抗体ペース

トを構成している。このため、これを用いて形成された抵抗体は、高い抵抗値（たとえば $100\text{ k}\Omega/\square$ 以上、好ましくは $1\text{ M}\Omega/\square$ 以上）を有しながらも、抵抗値の温度特性（TCR）の絶対値が小さく（たとえば $\pm 150\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは $\pm 100\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 未満）、しかも短時間過負荷（STOL）を低く抑える（たとえば $\pm 7\%$ 未満、好ましくは $\pm 5\%$ 未満）ことができる。すなわち、本発明の抵抗体ペーストを用いて形成された抵抗体は、使用環境における温度や印加電圧が変化しても、良好な特性を保持することができるので、その有用性が高い。

【0028】本発明に係る抵抗体は、単層または多層の回路基板の他、コンデンサやインダクタなどの電極部分に適用することもできる。

【0029】本発明に係る電子部品としては、特に限定されないが、回路基板、コンデンサ、インダクタ、チップ抵抗器、アイソレータなどが挙げられる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の第1の観点に係る抵抗体ペーストは、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのNiOとを含む。

【0031】鉛を含まないガラス材料としては、特に限定されないが、CaO、SrO、BaOおよびMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、 B_2O_3 および SiO_2 の一方または双方を含むB群と、 ZrO_2 および Al_2O_3 の一方または双方を含むC群とを有することが好ましい。より好ましくは、ZnO、MnO、CuO、CoO、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、および Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を含むD群をさらに有する。

【0032】この場合の前記各群の含有量は、A群： $20\text{ mol}\%$ 以上 $40\text{ mol}\%$ 以下、B群： $55\text{ mol}\%$ 以上 $75\text{ mol}\%$ 以下、C群： $0\text{ mol}\%$ 超 $10\text{ mol}\%$ 未満、D群： $0\text{ mol}\%$ 以上 $5\text{ mol}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、A群： $25\text{ mol}\%$ 以上 $35\text{ mol}\%$ 以下、B群： $58\text{ mol}\%$ 以上 $70\text{ mol}\%$ 以下、C群： $3\text{ mol}\%$ 以上 $6\text{ mol}\%$ 以下、D群： $2\text{ mol}\%$ 以上 $5\text{ mol}\%$ 以下である。

【0033】このようなガラス材料の含有量は、 $60\text{ vol}\%$ 以上 $91\text{ vol}\%$ 未満であることが好ましく、より好ましくは $70\text{ vol}\%$ 以上 $89\text{ vol}\%$ 以下である。

【0034】鉛を含まない導電性材料としては、特に限定されないが、ルテニウム酸化物の他、Ag-Pd合金、Ta₃N₅、LaB₆、WC、MoSiO₂、TaSiO₂、および金属（Ag、Au、Pd、Pt、Cu、Ni、W、Moなど）などが挙げられる。これらの物質は、それぞれ単独で使用してもよいし、2種以上を

組み合わせて用いても良い。中でも、ルテニウム酸化物が好ましい。ルテニウム酸化物としては、酸化ルテニウム（RuO₂、RuO₃、RuO₄）の他、ルテニウム系パイロクロア（ $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ など）やルテニウムの複合酸化物（SrRuO₃、CaRuO₃、BaRuO₃など）なども含まれる。中でも、酸化ルテニウムやルテニウムの複合酸化物が好ましく、より好ましくはRuO₂やSrRuO₃、CaRuO₃、BaRuO₃などである。

【0035】このような導電性材料の含有量は、 $8\text{ vol}\%$ 以上 $32\text{ vol}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $8\text{ vol}\%$ 以上 $28\text{ vol}\%$ 以下である。

【0036】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0037】第1の観点では、添加物としてのNiOを含む点が特徴である。これにより、得られる抵抗体のTCRとSTOLのバランスが図られる。このようなNiOの含有量は、 $0\text{ vol}\%$ 超 $12\text{ vol}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2\text{ vol}\%$ 以上 $12\text{ vol}\%$ 以下である。

【0038】第1の観点では、添加物としてのCuOをさらに含有することが好ましい。CuOは、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合のCuOの含有量は、 $0\text{ vol}\%$ 超 $8\text{ vol}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\text{ vol}\%$ 以上 $2\text{ vol}\%$ 以下である。CuOの添加量が増加すると、短時間過負荷（STOL）が悪化する傾向にある。

【0039】第1の観点では、添加物としてのMgOをさらに含有することが好ましい。MgOは、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合のMgOの含有量は、 $2\text{ vol}\%$ 以上 $8\text{ vol}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $4\text{ vol}\%$ 以上 $8\text{ vol}\%$ 以下である。MgOの添加量が増加すると、STOLが悪化する傾向がある。

【0040】なお、その他のTCR調整剤としての役割を果たす添加物としては、たとえば、MnO₂、 V_2O_5 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、CoO、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 HfO_2 、WO₃及び Bi_2O_3 などが挙げられる。

【0041】本発明の第2の観点に係る抵抗体ペーストは、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、有機ビヒクルと、添加物としてのCaTiO₃とを含む。

【0042】鉛を含まないガラス材料、鉛を含まない導電性材料、および有機ビヒクルの種類は、第1の観点と同様である。ただし、有機ビヒクルの含有量は、第1の観点と同様であるが、ガラス材料および導電性材料の含有量は異なる。

【0043】第2の観点では、ガラス材料の含有量は、63vol%以上84vol%以下であることが好ましく、より好ましくは70vol%以上84vol%以下である。また、導電性材料の含有量は、8vol%以上30vol%以下であることが好ましく、より好ましくは8vol%以上26vol%以下である。

【0044】第2の観点では、添加物としての CaTiO_3 を含む点が特徴である。第1の観点における NiO と同様に、これによって、得られる抵抗体のTCRとSTOLのバランスが図られる。このような CaTiO_3 の含有量は、0vol%超13vol%以下であることが好ましく、より好ましくは2vol%以上12vol%未満である。

【0045】第2の観点でも添加物としての CuO をさらに含有することが好ましい。 CuO は、第1の観点と同様に、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合の CuO の含有量は、0vol%超8vol%以下であることが好ましく、より好ましくは2vol%以上8vol%未満である。

【0046】第2の観点では、添加物としての ZnO をさらに含有することが好ましい。 ZnO は、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合の ZnO の含有量は、1vol%以上4vol%以下であることが好ましく、より好ましくは2vol%以上4vol%以下である。 ZnO の添加量が増加すると、STOLが悪化する傾向にある。

【0047】なお、第1の観点と同様のその他の添加物をさらに添加してもよい。

【0048】第1および第2の観点の抵抗体ペーストは、導電性材料、ガラス材料および各種の添加物に、有機ビヒクルを加えて、たとえば3本ロールミルで混練して製造すればよい。この場合、ガラス材料、導電性材料および添加物の各粉末を合計した重量($W1$)と、有機ビヒクルの重量($W2$)との比($W2/W1$)が、0.25~4であることが好ましく、より好ましくは0.5~2である。

【0049】以上のような抵抗体ペーストを、たとえばアルミナ、ガラスセラミックス、誘電体、 AlN など基板上に、たとえばスクリーン印刷法などにより形成して乾燥させ、800~900℃程度の温度で5~15分程度、焼き付けることにより、抵抗体を得られる。

【0050】得られる抵抗体は、鉛を含まないガラス材料と、鉛を含まない導電性材料と、添加物としての NiO とを有する。抵抗体の膜厚は、薄膜であっても良いが、通常は1μm以上、好ましくは10~15μm程度の厚膜とされる。

【0051】この抵抗体は、単層または多層の回路基板の他、コンデンサやインダクタなどの電極部分に適用することもできる。

【0052】

【実施例】次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0053】抵抗体ペーストの作製

導電性材料を次のように作製した。所定量の CaCO_3 または Ca(OH)_2 粉末と、 RuO_2 粉末とを、 CaRuO_3 の組成となるように秤量し、ボールミルにて混合して乾燥した。得られた粉末を5℃/minの速度で1400℃まで昇温し、その温度を5時間保持した後に5℃/minの速度で室温まで冷却した。得られた CaRuO_3 化合物をボールミルにて粉砕し、 CaRuO_3 粉末を得た。得られた粉末はXRDにて所望の化合物が単一相で得られていることを確認した。

【0054】ガラス材料を次のように作製した。所定量の CaCO_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 及び種々の酸化物を、表1に示す最終組成(9種類)となるように秤量し、ボールミルにて混合して乾燥した。得られた粉末を5℃/minの速度で1300℃まで昇温しその温度を1時間保持した後に水中投下することによって急冷し、ガラス化した。得られたガラス化合物をボールミルで粉砕し、ガラス粉末を得た。得られたガラス粉末はXRDにより非晶質であることを確認した。

【0055】

【表1】

表 1

ガラス材料 番号	組成 (mol%)
①	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=34:36:25:5$
②	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=35:39:26$
③	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=35:33:22:10$
④	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=40:33:22:5$
⑤	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=35:24:36:5$
⑥	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2=20:45:30:5$
⑦	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=34:36:25:5$
⑧	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{ZnO}=34:32:24:5:5$
⑨	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{MnO}=34:32:24:5:5$

【0056】有機ビヒクルを次のように作製した。溶剤としてのターピネオールを加熱攪拌しながら、樹脂としてのエチルセルロースを溶かして有機ビヒクルを作製した。

【0057】添加物としては、表2に示すような添加物を選択した。

【0058】作製した導電性材料の粉末およびガラス粉末と、選択した添加物とを、表2に示す各組成になるように秤量し、これに有機ビヒクルを加えて、3本ロールミルで混練し、抵抗体ペーストを得た。導電性粉末、ガラス材料及び添加物の粉末の合計重量と有機ビヒクルの重量比は、得られたペーストがスクリーン印刷に適した粘度となるように、重量比で1:0.25~1:4の範囲内で適宜、調合してペースト化した。

【0059】厚膜抵抗体の作製

96%のアルミナ基板上に、Ag-Pt導体ペーストを所定形状にスクリーン印刷して乾燥させた。Ag-Pt導体ペーストにおけるAgは95重量%、Ptは5重量%であった。このアルミナ基板をベルト炉に入れ、投入から排出まで1時間のパターンで、該基板上に導体を焼き付けした。焼き付け温度は850℃、この温度の保持時間は10分とした。導体が形成されたアルミナ基板上に、前述のごとく作成した抵抗体ペーストを所定形状(1×1mm)にスクリーン印刷して乾燥させた。そして、導体の焼き付けと同じ条件で抵抗体ペーストを焼き付け、厚膜抵抗体を得た。抵抗体の厚みは12μmであった。

【0060】厚膜抵抗体の特性(TCR、STOL)評

価

得られた厚膜抵抗体に対して、TCRとSTOLの評価を行った。

【0061】TCR(抵抗値の温度特性)の評価は、室温25℃を基準として、-55℃(低温側)、125℃(高温側)へ温度を変えたときの抵抗値の変化率を確認することにより行った。具体的には、25℃、-55℃、125℃のそれぞれの抵抗値をR25、

R-55、R125(Ω/□)とした場合に、高温側TCR(HTCR)および低温側TCR(CTCR)を、 $\text{HTCR}=(R_{25}-R_{125})/R_{25}/100\times1000000$ 、 $\text{CTCR}=(R_{25}-R_{-55})/R_{25}/80\times1000000$ 、により求めた(単位はいずれもppm/℃)。結果を表2に示す。なお、表2におけるTCRの値は、HTCRとCTCRの大きい方の値を示している。通常、 $\text{TCR}<\pm1.00\text{ppm}/^\circ\text{C}$ が特性の基準となる。

【0062】STOL(短時間過負荷)の評価は、厚膜抵抗体に試験電圧を5秒印加した後に30分放置し、その前後における抵抗値の変化率を確認することにより行った。試験電圧は、定格電圧の2.5倍とした。定格電圧は、 $\sqrt{R/8}$ とした。ここでR:抵抗値(Ω/□)である。なお、計算した試験電圧が200Vを越える抵抗値をもつ抵抗体については、試験電圧を200Vにて行った。結果を表2に示す。通常、 $\text{STOL}<\pm5\%$ が特性の基準となる。

【0063】

【表2】

表 2

試料 番号	導電性材料		ガラス材料		添加物		シート抵抗値 Ω/\square	TCR ppm/ $^{\circ}\text{C}$	STOL %
	種類	体積%	種類	体積%	種類	体積%			
*1	CaRuO ₃	15	①	85	-	-	177600	±1200	-0.8
*2	CaRuO ₃	12	①	87	CuO	1	132100	±95	-13.7
3	CaRuO ₃	28	①	80	NiO	12	110100	±90	-0.8
4	CaRuO ₃	28	①	70	NiO	4	148700	±100	-1.5
5	CaRuO ₃	28	②	68	NiO	4	109800	±95	-5.4
6	CaRuO ₃	27	③	69	NiO	4	115500	±80	-6.0
7	CaRuO ₃	26	④	70	NiO	4	103300	±100	-1.8
8	CaRuO ₃	24	⑤	72	NiO	4	150400	±85	-2.1
9	CaRuO ₃	28	⑥	70	NiO	4	146200	±100	-2.3
10	CaRuO ₃	20	⑦	74	NiO	6	153100	±85	-1.9
11	CaRuO ₃	22	⑧	72	NiO	6	128800	±75	-1.6
12	CaRuO ₃	20	⑨	77	NiO	3	134100	±90	-3.3
13	CaRuO ₃	14	①	79	NiO CuO	6 1	123100	±80	-1.2
14	CaRuO ₃	8	①	89	NiO CuO	2 2	130100	±50	-1.5
15	CaRuO ₃	14	①	75	NiO CuO MgO	6 1 4	114000	±70	-0.9
*16	CaRuO ₃	12	①	88	-	-	1067000	±1200	-0.9
*17	CaRuO ₃	8	①	91	CuO	1	1537000	±160	-27.7
18	CaRuO ₃	14	①	89	NiO CuO MgO	12 1 4	1072000	±100	-2.5
19	CaRuO ₃	12	①	70	NiO CuO MgO	8 2 8	1481000	±100	-4.3
20	CaRuO ₃	15	①	72	NiO CuO MgO	13 1 4	1672000	±160	-5.5
21	CaRuO ₃	22	①	70	NiO CuO MgO	3 1 2	10060	±80	0.0
22	CaRuO ₃	15	①	81	CaTiO ₃	4	356800	±100	0.0
23	CaRuO ₃	12	①	78	CaTiO ₃ CuO	8 4	965300	±100	-1.2
24	CaRuO ₃	15	①	65	CaTiO ₃ CuO	12 8	1207000	±100	-4.8
25	CaRuO ₃	8	①	84	CaTiO ₃ CuO ZnO	4 3 1	1106000	±95	-2.5
26	CaRuO ₃	12	①	82	CaTiO ₃ CuO ZnO	2 2 2	171800	±75	-0.5
27	CaRuO ₃	14	①	74	CaTiO ₃ CuO ZnO	4 4 4	16020	±75	0.0
28	CaRuO ₃	30	①	63	CaTiO ₃ CuO	4 3	10060	±60	0.0

表中の「*」は比較例を示す。

【0064】表2に示すように、添加物の添加の有無（試料1～3）に関し、以下のことが理解される。添加物を含まない試料1では、STOLが-0.8%と低く抑えられたが、TCRの悪化が認められた。添加物としてのCuOを含む試料2では、試料1と比較して、TCRが±95%と低く抑えられたが、STOLが-13.7%と極めて悪化した。これに対し、添加物としてのNiOを含む試料3では、TCRを±100%以内に調整でき、しかもSTOLについても-0.8%と低く抑えることができた。なお、試料1～2は比較例を示し、試料3は実施例を示す。

【0065】ガラス組成を変化させた場合（試料4～12）に関し、以下のことが理解される。ZrO₂（C

群）を10mol%添加したガラスを含む試料6では、ZrO₂が添加されていないガラスを含む試料5と比較して、STOLが悪化する傾向があるが許容範囲内であった。ZrO₂をAl₂O₃（C群）に代えた場合（試料10）も、同様の傾向があることが確認できた。CaO（A群）、B₂O₃（B群）、SiO₂（B群）については、ある程度の組成比の間で特性が保たれており（試料4、7～9）、軟化点等ガラス特性の調整を目的として組成比を調整しても、TCR、STOLの変動に影響を与えないことが確認できた。なお、CaO（A群）に対して、同じII族のMgO、SrO、BaOについて置換して同様の実験を行ったところ、同様の傾向があることも確認した。ZnO、MnO

(ともにD群)をさらに添加した場合(試料11~12)でも、TCR、STOLの変動に影響を与えないことが確認できた。なお、試料4~12はいずれも実施例を示す。

【0066】NiOとともにその他の添加物を添加した場合(試料13~15, 18~21)に関し、いずれもTCR、STOLの調整に有効であることが確認された。特に、NiOとCuOの組み合わせで効果が大きく、MgOを加えることでさらにSTOLを小さくできる(試料15, 18~21)。ただし、試料20ではNiOの添加量が多かったためか、TCRが悪化する傾向にある。抵抗値を試料1および2(抵抗値:約100kΩ)よりも一桁高とした試料16および17(抵抗値:約1MΩ)に関し、添加物を含まない試料16では、試料1と同様の傾向が確認され、添加物としてのCuOを含む試料17でも試料2と同様の傾向が確認された。なお、試料13~15, 18~21は実施例を示し、試料16および17は比較例を示す。

【0067】添加物の種類をNiOからCaTiO₃

に代えた場合(試料22~28)に関し、以下のことが理解される。CaTiO₃を単独で添加した場合(試料22)には、TCRの調整効果は小さいが、STOLの低下に対しては顕著に効果があった。CaTiO₃にその他の添加物を添加した場合(試料23~28)についてもSTOLの低下が顕著に認められた。特に、CaTiO₃とCuOの組み合わせで効果が大きく、ZnOを加えることでさらにSTOLを小さくできる(試料25~27)。なお、試料22~28はいずれも実施例を示す。

【0068】なお、試料21, 27, 28から、添加物としてのNiOまたはCaTiO₃を添加すれば、10kΩ以下の低い抵抗値を持つ抵抗体であっても、優れたTCRおよびSTOLの特性を有することができることも確認された。

【0069】以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA10 BB01 BB05
CC08 DA04 DA05 DA06 DA07
DB01 DB02 DB03 DC03 DC04
DC05 DC06 DC07 DD01 DD02
DD03 DE01 DE02 DE03 DF01
EA01 EA02 EA03 EB01 EB02
EB03 EC01 EC02 EC03 ED01
ED02 ED03 ED04 ED05 EE01
EE02 EE03 EE04 EE05 EF01
EF02 EF03 EF04 EF05 EG01
EG02 EG03 EG04 EG05 FA01
FB01 FB02 FB03 FC01 FC02
FC03 FD01 FE01 FF01 FF02
FF03 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA02 GA03 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH04 HH05 HH07 HH09 HH11
HH12 HH13 HH15 HH17 HH20
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
MM13 NN32
5E033 AA18 AA24 BA03 BC01 BE01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.